

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

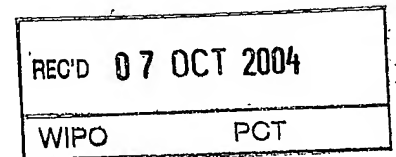
24.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 5 5 7 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 5 5 7 9]



出 願 人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

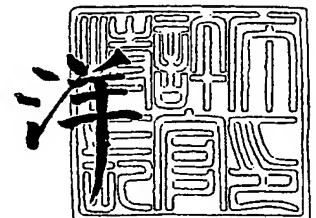
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 9 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2033750235
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 菅原 靖
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 浦田 ▲隆▼行
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 古佐小 慎也
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 梅田 孝裕
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 柴田 礎一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 森田 純司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 辻 庸一郎
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072431
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石井 和郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117972
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河崎 眞一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 066936
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0114078

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記電解質膜を挟む一対の電極、および前記一対の電極にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスとを供給する流路を有する一対のセパレータ板からなる単電池を複数個積層した燃料電池スタック；

原料ガスから前記燃料ガスを生成する燃料生成器；

前記原料ガスを清浄化するガス清浄部；

前記酸化剤ガスを加湿する加湿部；

前記燃料電池スタックから電力を取り出す電力回路部；

前記単電池の電圧および抵抗を測定する測定部；ならびに

前記燃料電池スタック、燃料生成器、ガス清浄部、加湿部、電力回路部および測定部を制御する制御部を具備し、

前記燃料電池システムの運転停止時における前記単電池の内部抵抗が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 2】

前記測定部が高周波抵抗計を備えた請求項 1 記載の燃料電池システム。

【請求項 3】

前記制御部が、前記燃料電池システムの運転を停止する前に、前記運転の温度を維持した状態で、乾燥した不活性ガスを前記燃料電池スタックに供給することにより、前記単電池の内部抵抗を $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に制御する請求項 1 記載の燃料電池システム。

【請求項 4】

前記制御部が、前記運転の温度を維持した状態で、乾燥した不活性ガスを前記燃料電池スタックに供給する請求項 3 記載の燃料電池システム。

【請求項 5】

前記制御部が、前記燃料電池システムの運転を開始する前に、前記燃料電池スタックに加湿した不活性ガスを供給することにより、前記単電池の内部抵抗を $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下に制御する請求項 1 記載の燃料電池システム。

【請求項 6】

前記不活性ガスが、前記ガス清浄部で浄化された原料ガスである請求項 3～5 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 7】

前記不活性ガスが、起動時の前記燃料生成器において 300°C 以下の温度下で発生する加湿した原料ガスである請求項 5 記載の燃料電池システム。

【請求項 8】

前記不活性ガスが、起動時の前記燃料生成器で発生する熱と水を用いて、前記加湿部において加湿した原料ガスである請求項 5 記載の燃料電池システム。

【請求項 9】

前記原料ガスが、前記燃料電池スタックに供給された後、前記燃料生成器の燃焼用燃料として利用される請求項 6～8 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 10】

水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記電解質膜を挟む一対の電極、および前記一対の電極にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスとを供給するガス流路を有する一対のセパレータ板からなる単電池を複数個積層した燃料電池スタックを具備した燃料電池システムの運転方法であって、

前記燃料電池システムの運転を停止する前に、乾燥した不活性ガスを前記燃料電池スタックに供給し、前記単電池の内部抵抗を $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とする工程 (1) を含むことを特徴とする燃料電池システムの運転方法。

【請求項 11】

前記工程 (1) において、前記燃料電池スタックを運転温度に維持する請求項 10 記載の燃料電池システムの運転方法。

【請求項 12】

前記燃料電池システムの運転を開始する前に、前記燃料電池スタックに加湿した不活性ガスを供給し、前記単電池の内部抵抗を $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とする工程 (2) を含む請求項 10 記載の燃料電池システムの運転方法。

【請求項 13】

原料ガスを清浄化する工程 (3) を含み、前記工程 (1) および (2) において、前記浄化された原料ガスを前記不活性ガスとして用いる請求項 10 または 12 記載の燃料電池システムの運転方法。

【請求項 14】

原料ガスから前記燃料ガスを生成する工程 (4) および原料ガスを加湿する工程 (5) を含み、前記工程 (2) において、前記加湿した原料ガスを前記不活性ガスとして用いる請求項 12 記載の燃料電池システムの運転方法。

【請求項 15】

前記工程 (4) において発生する熱と水を用いて、前記工程 (5) において原料ガスを加湿する請求項 14 記載の燃料電池システムの運転方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池システムおよびその運転方法

【技術分野】

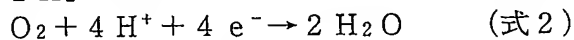
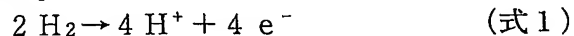
【0001】

本発明は、燃料電池システムおよびその運転方法に関する。さらに詳しくは、本発明は運転の起動・停止の繰り返しに伴う燃料電池スタックの電圧低下などの劣化を抑制する燃料電池システムおよびその運転方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の燃料電池の一例として高分子電解質型燃料電池について説明する。燃料電池では、主に水素と酸素との反応により電気エネルギーと熱エネルギーが得られる。燃料極では式1に示す反応が起こり、空気極では式2で表される反応が起こる。なお、全反応は式3で表される。



【0003】

燃料極では、一酸化炭素のPt触媒上への吸着による触媒機能の低下を防ぐため、触媒としてPtとRuとの混合物または合金が用いられる。式3に示すように反応により生じる反応生成物は水のみであるため、燃料電池は環境へ悪影響を及ぼす物質を排出しないという特徴を有する。

しかし、電気エネルギーや熱エネルギーを必要としない時にまで燃料電池を作動させる必要はないため、必要なときに起動し不必要なときに停止する「起動・停止型」の運転方法が求められている。

【0004】

この運転方法として、例えば、燃料電池の運転の停止時に、単に酸化剤ガスおよび燃料ガスの供給を停止する方法がある。また、特許文献1では、燃料電池の停止・保管時にも高分子電解質膜を保水状態に保つため、停止・保管時に加湿した不活性ガスを封入する方法が提案されている。さらに、特許文献2では、耐久性の向上を図るため、酸素極の酸化または酸素極への不純物の付着を防止するため、酸化剤ガスの供給を停止した状態で発電し、燃料電池内に残留した酸素を消費する操作を行う方法が提案されている。

【特許文献1】特開平6-251788号公報

【特許文献2】特開2002-93448号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、燃料電池の起動と停止とを繰り返すと、空気極が酸化したり、空気極に不純物が吸着し易くなる。一方、燃料極には、酸素が混入し、電位が上昇して触媒が溶出し易くなる。このため、燃料電池の発電電圧が低下してしまうという問題がある。

このような問題に対して、加湿した不活性ガスを燃料電池内に封入した後に燃料電池を停止したり、空気極の酸化や空気極への不純物の付着を防止するために、酸化剤ガスの供給を停止した状態で発電し、燃料電池内に残留した酸素を消費するだけでなく、空気極および燃料極の電位を標準水素電極に対して0～0.5Vに保持した状態とした後、運転を停止する方法が試みられている。

【0006】

しかし、これらの方法では、運転停止中における燃料電池の劣化（電圧低下）を十分に抑制することができず、停止時間が長いほどその間に燃料極の電位が上昇してしまう。また、このような燃料極の電位の上昇がない場合でも、停止時における加湿水の結露により電極内の細孔が閉塞されるため、電極内部の微小な領域において局部的に電池が形成され、上述の劣化が部分的に発生する。特に、長期間停止する場合に、燃料電池内部への空気

の流入による燃料極の電位上昇、および局所的な電池の形成による電極における触媒作用の低下が起こりやすくなる。

そこで本発明は、上記の問題を鑑みて、運転の起動・停止の繰り返しに伴う燃料電池スタックの劣化を抑制する燃料電池システムおよびその運転方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の燃料電池システムは、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記電解質膜を挟む一対の電極、および前記一対の電極にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスとを供給する流路を有する一対のセパレータ板からなる単電池を複数個積層した燃料電池スタックと、原料ガスから前記燃料ガスを生成する燃料生成器と、前記原料ガスを清浄化するガス清浄部と、前記酸化剤ガスを加湿する加湿部と、前記燃料電池スタックから電力を取り出す電力回路部と、前記単電池の電圧および抵抗を測定する測定部と、前記燃料電池スタック、燃料生成器、ガス清浄部、加湿部、電力回路部および測定部を制御する制御部とを具備し、前記燃料電池システムの運転停止時における前記単電池の内部抵抗が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする。

【0008】

前記測定部が高周波抵抗計を備えることが好ましい。

前記制御部が、前記燃料電池システムの運転を停止する前に、前記運転の温度を維持した状態で、乾燥した不活性ガスを前記燃料電池スタックに供給することにより、前記単電池の内部抵抗を $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に制御することが好ましい。

前記制御部が、前記運転の温度を維持した状態で、乾燥した不活性ガスを前記燃料電池スタックに供給することが好ましい。

【0009】

前記制御部が、前記燃料電池システムの運転を開始する前に、前記燃料電池スタックに加湿した不活性ガスを供給することにより、前記単電池の内部抵抗を $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下に制御することが好ましい。

前記不活性ガスが、前記ガス清浄部で浄化された原料ガスであることが好ましい。

【0010】

前記不活性ガスが、起動時の前記燃料生成器において 300°C 以下の温度下で発生する加湿した原料ガスであることが好ましい。

前記不活性ガスが、起動時の前記燃料生成器で発生する熱と水を用いて、前記加湿部において加湿した原料ガスであることが好ましい。

前記原料ガスが、前記燃料電池スタックに供給された後、前記燃料生成器の燃焼用燃料として利用されることが好ましい。

【0011】

また、本発明の燃料電池システムの運転方法は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記電解質膜を挟む一対の電極、および前記一対の電極にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスとを供給するガス流路を有する一対のセパレータ板からなる単電池を複数個積層した燃料電池スタックを具備した燃料電池システムの運転を停止する前に、乾燥した不活性ガスを前記燃料電池スタックに供給し、前記単電池の内部抵抗を $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とする工程(1)を含むことを特徴とする。

【0012】

前記工程(1)において、前記燃料電池スタックを運転温度に維持することが好ましい。

前記燃料電池システムの運転を開始する前に、前記燃料電池スタックに加湿した不活性ガスを供給し、前記単電池の内部抵抗を $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とする工程(2)を含むことが好ましい。

原料ガスを清浄化する工程(3)を含み、前記工程(1)および(2)において、前記浄化された原料ガスを前記不活性ガスとして用いることが好ましい。

【0013】

原料ガスから前記燃料ガスを生成する工程（４）および原料ガスを加湿する工程（５）を含み、前記工程（２）において、前記加湿した原料ガスを前記不活性ガスとして用いることが好ましい。

前記工程（４）において発生する熱と水を用いて、前記工程（５）において原料ガスを加湿することが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、燃料電池システムの運転停止前に当該燃料電池スタックに乾燥した不活性ガスを供給し、燃料電池における単電池の内部抵抗を $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることにより、結露した水による局所的な電池の形成を抑制することができる。また、停止中に外部より空気が混入しても、高分子電解質膜のプロトン伝導性が小さく反応性が小さいため、空気極の酸化、空気極への不純物の付着、および燃料極の触媒成分の溶出による電極の劣化を抑制することができる。

【0015】

さらに、起動前に加湿した不活性ガスを燃料電池スタックに供給し、内部抵抗を $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とすることにより、起動時に発生する熱による内部抵抗の増大を抑制できる。

上記の効果により、運転の起動・停止の繰り返しに伴う燃料電池スタックの劣化を抑制することが可能な燃料電池システムを提供することができる。

また、運転の起動・停止の繰り返しに伴う燃料電池スタックの劣化を確実に抑制することのできる燃料電池システムの運転方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の燃料電池システムの一実施の形態を、図１を参照しながら説明する。図１は、本発明の燃料電池システムの構成図である。

燃料電池スタック１は、単電池（ $C_1 \sim C_n$ ）を複数個（ n 個）積層して構成されている。単電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記電解質膜を挟む一对の電極、及び前記一对の電極にそれぞれ燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するガス流路を有する一对のセパレータ板からなる。

燃料電池スタックにおける空気極側には、燃料電池スタックの電圧および内部抵抗に基づき酸化剤ガスの供給量を制御する酸化剤ガス制御装置２、酸化剤ガスを加湿する加湿部として全熱交換式加湿器９および温水式加湿器１０を設置した酸化剤ガス供給配管１３が接続されている。

【0017】

一方、燃料極側には、原料ガスから燃料ガスを生成する燃料生成器３および原料ガスを清浄化するガス清浄部８を設置した燃料ガス供給配管１２が接続されている。

また、燃料ガス供給配管１２および酸化剤ガス供給配管１３には、ガスの流路を切り換える電磁弁７１～７９が設置されている。燃料電池スタック１の集電板（図示せず）には電力回路部６が接続され、各単電池（ $C_1 \sim C_n$ ）の電圧は電圧検知装置４により検知され、単電池の内部抵抗は高周波抵抗計１１などの測定部により測定される。制御部５は、燃料電池スタック、燃料生成器、ガス清浄部、加湿部、電力回路部、および測定部を制御し、特に、検出された電圧および内部抵抗に基づいて電力回路部６において出力される電力量、燃料生成器３で生成する燃料ガス量、電磁弁７１～７９における弁の開閉を制御する。

【0018】

次に、上述した本発明の燃料電池システムの運転方法を表１および図２～５を参照しながら説明する。表１は、本発明の燃料電池システムの運転方法の工程（シーケンス）を示し、図２～５は、それぞれ表１の各ステップにおける単電池の内部抵抗の平均値、燃料電池スタックの温度、発電電力、および単電池の電圧の平均値の推移を示す。なお、ここで

は、単電池を70個積層した場合（ $n=70$ の場合）を示す。

【0019】

【表1】

| | ステップ 1 | ステップ 2 | ステップ 3 | ステップ 4 | ステップ 5 | ステップ 6 | ステップ 7 |
|-----------|-----------|----------------|----------------|-----------|----------------|----------------|-----------|
| 運転 モード | 通常 | ガス置換 | 乾燥 | 停止 | 昇温・ 湿潤 | ガス置換 | 通常 |
| 燃料極側 | SRG(wet) | SRG(wet) | 不活性 ガス(dry) | 封止 | 不活性 ガス(wet) | SRG(wet) | SRG(wet) |
| 空気極側 | 空気(wet) | 不活性 ガス(dry) | 不活性 ガス(dry) | 封止 | 不活性 ガス(wet) | 不活性 ガス(wet) | 空気(wet) |

【0020】

まず、通常運転時（ステップ1）では、空気極に加湿空気が供給され、燃料極に加湿改質ガス（SRG）が供給されて、発電が行われる。このとき、電池温度は70℃であり、各単電池の平均電圧は約0.75Vであり、発電電力は1kWである。

この燃料電池システムの運転を停止する場合には、停止前に乾燥した不活性ガスを燃料電池スタックに供給し、単電池の内部抵抗を $1.0\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とする工程（1）を含む操作を行う。

【0021】

この操作により、停止時において、電極内における局部電池の形成を抑制することができる。また、停止中に外部より酸素が混入した場合でも高分子電解質膜のプロトン伝導性が小さく反応性が低いため、空気極の酸化、空気極への不純物の吸着、および燃料極における触媒成分の溶出による電極の劣化を抑制することができる。

工程（1）における単電池の内部抵抗は、 $1.0 \sim 3.0\Omega \cdot \text{cm}^2$ であるのが好ましい。3.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ を超えると、停止時の乾燥と起動時の加湿とを繰り返した場合に、水分量の変化が大きくなり、高分子電解質膜の膨潤と収縮の繰り返しによる体積変化が大きくなり、電極が破損しやすくなる。

【0022】

まず、ステップ2では、空気極に供給するガスを乾燥した不活性ガスに切り替え、外部出力を停止する。このとき、電池電圧は徐々に低下し、単電池の平均電圧は約0.10～0.15Vとなる。これは、空気極内部が不活性ガスに置換され、燃料極の水素が空気極に自然拡散することにより両極の電位が近づくためである。なお、通常の燃料電池の構成では空気極の流路体積と燃料極の流路体積はほぼ同じであり、水素と酸素が拡散し反応すると水素の方が過剰に存在するため、両極の電位は標準水素電極に対して0Vに近づく。

【0023】

次に、ステップ3では、燃料電池スタックにおける単電池の内部抵抗が $1.0\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上になるまで両極に乾燥した不活性ガスを供給する。ステップ2および3では、燃料電池スタックの温度は70℃に維持されている。

すなわち、表1では、上述した工程（1）は、ステップ3に相当する。

燃料電池スタックにおける単電池の内部抵抗が $1.0\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であるステップ4では、燃料極および空気極のガス流路を封止し、ガスの流通を止め、電池温度を低下させ、運転を停止する。

【0024】

燃料電池システムの運転を開始する場合は、発電開始前に燃料電池スタックに加湿した不活性ガスを供給し、単電池の内部抵抗を $0.3\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とする工程（2）を含む操作を行う。この操作により、起動時において、熱の発生による内部抵抗の増大を抑制できる。

工程（2）における単電池の内部抵抗は $0.1 \sim 0.3\Omega \cdot \text{cm}^2$ であるのが好ましい

。運転時における単電池の内部抵抗は $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度である。

ステップ5では、燃料電池スタックを昇温しながら燃料電池スタックにおける単電池の内部抵抗が $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下になるまで、加湿した不活性ガスを空気極および燃料極に供給する。このステップ5により、停止中に乾燥状態であった高分子電解質膜が加湿され燃料電池スタックが発電可能な状態に戻る。

すなわち、表1では、上述した工程(2)は、ステップ5に相当する。

【0025】

ステップ6では、燃料極に供給するガスを加湿した改質ガス(SRG)に切り替え、単電池の平均電圧が約 $0.10 \sim 0.15 \text{ V}$ の状態でしばらく運転する。このとき、自然拡散により水素が燃料極から空気極に移動することにより、電極触媒が還元・清浄化される。

そして、ステップ7では、空気極に供給するガスを加湿空気に切り替え、 1 kW の発電を行う。

上記の方法で運転した場合、運転の起動・停止の繰り返しによる燃料電池スタックの劣化を抑制することができる。

【0026】

上記で用いられる不活性ガスとして、ガス清浄部8で清浄化された原料ガスを用いることができる。例えば、原料ガスとしてメタンやプロパンなどを含む都市ガスを用いる場合は、不純物として都市ガス中に含まれる付臭剤(S成分)を除去し、清浄化したものが不活性ガスとして用いられる。なお、この不純物の除去は、触媒層中に含まれるPtの被毒を防止するために行われる。

【0027】

ステップ2および3で用いられる乾燥した不活性ガスとしては、例えば、ガス清浄部8を経由し、燃料生成器3の間に設けられたバイパス3bを通過した原料ガスが用いられる。

また、ステップ5および6で用いられる加湿した不活性ガスには、例えば、ガス清浄部8を経由し、 300°C 以下の燃料生成器3を通過した原料ガスが用いられる。燃料生成器3の温度が 300°C 以下の場合は、原料ガスは水素含有ガスに改質されずに、原料ガスの加湿のみが行われる。

【0028】

また、加湿した不活性ガスには、例えば、ガス清浄部8を経由した後、燃料ガス供給管と空気供給管とを連結する連結管12aを通過した原料ガスが、燃料生成器3で発生した熱と水を用いて、温水式加湿器10にて加湿されたものを用いることができる。

また、不活性ガスとして燃料電池スタック1に供給された上記の原料ガスは、燃料生成器3の燃焼用燃料として再利用することができる。

【0029】

このように原料ガスを不活性ガスとして利用することができるため、窒素ガスボンベ等の不活性ガスを供給する装置を別途設ける必要がなくてすむ。したがって、燃料電池システムを複雑にすることなくコストをかけずに、容易に燃料電池スタックの劣化を抑制することができる。

以下に、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はそれらのみに限定されない。

【実施例】

【0030】

以下に示す方法により図6に示す構成の燃料電池スタックを作製した。図6は、燃料電池スタックの一部を示す概略縦断面図である。

(1) 膜・電極接合体の作製

炭素粉末としてアセチレンブラック(電気化学工業(株)製のデンカブラック、粒径 35 nm) を、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の水性ディスパーション(ダイキン工業(株)製のD1)と混合し、乾燥重量としてPTFEを20重量%含む撥水インクを得た。このインクを、ガス拡散層用基材としてカーボンペーパー(東レ(株)製のTG

PH060H)の上に塗布して含浸させた後、熱風乾燥機により300℃で熱処理し、厚さ約200 μ mのガス拡散層23a、23bを得た。

【0031】

一方、炭素粉末としてケッチェンブラック(ケッチェンブラックインターナショナル(株)製のKetjen Black EC、粒径30nm)上に触媒としてPtを担持し、50重量%のPtを含む触媒粉末を得た。この触媒粉末と、水素イオン伝導性高分子電解質かつ結着剤であるパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマー(米国Aldrich社製、5重量%Nafion分散液)とを乾燥重量で重量比2:1の割合で混合し、この混合物を成形して厚さ10~20 μ mの触媒層22a、22bを形成した。

【0032】

上記で得られた触媒層22a、22bおよびガス拡散層23a、23bを、水素イオン伝導性高分子電解質膜21(米国DuPont社製、Nafion112膜)の両面に接合した。そして、高分子電解質膜21と、高分子電解質膜21を挟む、触媒層22aおよびガス拡散層23aからなるアノード24a、ならびに触媒層22bおよびガス拡散層23bからなるカソード24bとで構成される膜・電極接合体(以下、MEAと表す)27を得た。

このとき、MEA27における高分子電解質膜21の外周縁部に、ゴム製のガスケット25を接合した。ガスケット25には、燃料ガス、酸化剤ガス、および冷却水が流通するマニホールド穴を形成した。

【0033】

(2)燃料電池スタックの組み立て

アノード24aに燃料ガスを供給する深さ0.5mmのガス流路28aを有するアノード側セパレータ板26aと、カソード24bに酸化剤ガスを供給する深さ0.5mmのガス流路28bを有するカソード側セパレータ板26bとを準備した。セパレータ板26aおよび26bには、いずれも外寸20cm \times 32cm \times 1.3mmの、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板を用いた。また、ガス流路を有する面と反対側の面には、深さ0.5mmの冷却水流路29が形成されている。

【0034】

アノード側セパレータ板26aのガス流路28aを有する面をMEA27におけるアノード24aの面に重ね合わせ、さらにカソード側セパレータ板26bのガス流路28bを有する面をMEA27のカソード24bの面に重ね合わせ、単電池を得た。この単電池を70個積層し、電池積層体を得た。この時、セパレータ26aの冷却水流路29を有する面と、セパレータ26bの冷却水流路29を有する面とが重ね合わせられることにより、単セル毎に冷却部が形成された。また、セパレータ板の冷却部を有する面には、冷却水の外部への流出を防止するため、冷却水流路の周りを囲むようにゴム製のシール部30が設けられた。

【0035】

そして、この電池積層体の両端に、ステンレス鋼製の集電板と、電気絶縁材料からなる絶縁板および端板とを配し、全体を締結ロッドで固定し、燃料電池スタックを作製した。この時の、締結圧はセパレータ板の面積当たり15kgf/cm²とした。

【0036】

[燃料電池システムの評価]

そして、上記で得られた燃料電池スタック1を上述した図1と同様の構成の燃料電池システムに接続し、上述した表1と同様の工程で以下に示すような運転試験を行った。

【0037】

ステップ1として、上記で得られた燃料電池システムにおける燃料ガス供給管および酸化剤ガス供給管に、それぞれ原料ガスとしての13Aガスおよび酸化剤ガスとしての空気を供給した。このとき、燃料電池スタックにおける電池温度を70℃、燃料ガス利用率(U_f)を70%、空気利用率(U_o)を40%とした。なお、燃料ガスおよび空気は、それぞれ65℃および70℃の露点を有するように加湿した。パージ用のガスとしてはガス

清浄部8を通過した13Aガスを用いた。

【0038】

そして、上述した表1におけるステップ1～6の時間を、それぞれステップ1：80分、ステップ2：20分、ステップ3：30分、ステップ4：48時間、ステップ5：30分、およびステップ6：20分として、ステップ1～6を100サイクル行った。なお、運転試験は室温（27℃）で行った（実験番号1）。

なお、乾燥した不活性ガスには、ガス清浄部で清浄化された原料ガスを用いた。また、加湿した不活性ガスには、300℃以下の燃料生成器を通過した原料ガスを用いた。

ステップ1～6の時間を表2に示す条件に変えた以外は、上記実験番号1と同様にして運転試験を行った。

【0039】

【表2】

| 実験 番号 | ステップ | | | | | |
|----------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 80分 | 20分 | 30分 | 48時間 | 30分 | 20分 |
| 2 | 80分 | 20分 | 40分 | 48時間 | 30分 | 20分 |
| 3 | 80分 | 20分 | 30分 | 48時間 | 40分 | 20分 |
| 4 | 80分 | 20分 | 30分 | 72時間 | 30分 | 20分 |
| 5 | 80分 | 20分 | 40分 | 72時間 | 30分 | 20分 |
| 6 | 80分 | 20分 | 10分 | 48時間 | 30分 | 20分 |
| 7 | 80分 | 20分 | 20分 | 48時間 | 30分 | 20分 |
| 8 | 80分 | 20分 | 50分 | 48時間 | 30分 | 20分 |
| 9 | 80分 | 20分 | 50分 | 48時間 | 20分 | 20分 |
| 10 | 80分 | 20分 | 30分 | 48時間 | 5分 | 20分 |
| 11 | 80分 | 20分 | 10分 | 72時間 | 30分 | 20分 |
| 12 | 80分 | 20分 | 20分 | 72時間 | 30分 | 20分 |

【0040】

通常運転時（ステップ1）では、実施番号1～12のいずれの場合も、単電池の内部抵抗は、 $0.1\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

まず、ステップ3の時間を変えた実施番号1、2、6～8における運転試験の結果を表3に示す。なお、表3中の内部抵抗は、ステップ3および5の終了時点における各単電池の内部抵抗の平均値を示す。また、劣化率は、起動と停止を交互に繰り返したときの1サイクル（ステップ1～6）当たりの各単電池の電圧の低下分の平均値を示す。

【0041】

【表3】

| 実験 番号 | 内部抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | | 劣化率 ($\mu\text{V}/\text{cycle}$) |
|----------|-------------------------------------|-------|---------------------------------------|
| | ステップ3 | ステップ5 | |
| 1 | 1.0 | 0.3 | 20 |
| 2 | 3.0 | 0.3 | 20 |
| 6 | 0.3 | 0.3 | 40 |
| 7 | 0.6 | 0.3 | 30 |
| 8 | 1.0 | 0.3 | 200 |

【0042】

ステップ3の時間が異なるこれらの条件では、運転停止中の内部抵抗が異なる結果が得られた。

ここで、燃料電池スタックの発電電力が、一般の大型発電所の電力に対してランニングコストとしてメリットを有するには、起動停止の繰り返しに伴う劣化、すなわち電圧低下が約 4000 サイクルで 80 mV 以下、すなわち $20 \mu\text{V}/\text{サイクル}$ 以下であることが許容範囲とされている。停止時の内部抵抗が $1.0 \sim 3.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である実施番号 1 および 2 では、燃料電池スタックの電圧低下が抑制された。

【0043】

これに対して、停止時の内部抵抗が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である実験番号 6 および 7 では、電圧低下が大きくなった。これは、停止時の乾燥状態が不十分なため、電極内部での加湿水による細孔閉塞が起こり、局部電池が形成され、電極が劣化したためと考えられる。また、停止時の内部抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ の実験番号 8 では、大幅に電圧が低下した。これは、停止時の乾燥と起動時の加湿との繰り返しによる水分量の変化が大きすぎるため、高分子電解質膜の膨潤と収縮の繰り返しによる体積変化が大きくなり、電極が破損したためであると考えられる。

次に、実施番号 1、3、9 および 10 の運転試験の結果を表 4 に示す。

【0044】

【表 4】

| 実験 番号 | 内部抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | | 劣化率 ($\mu\text{V}/\text{cycle}$) |
|----------|-------------------------------------|--------|---------------------------------------|
| | ステップ 3 | ステップ 5 | |
| 1 | 1.0 | 0.3 | 20 |
| 3 | 1.0 | 0.2 | 20 |
| 9 | 1.0 | 0.5 | 25 |
| 10 | 1.0 | 0.7 | 30 |

【0045】

ステップ 5 での昇温・湿润時間が異なるこれらの条件では、起動時の内部抵抗値が異なる結果が得られた。起動時の内部抵抗が $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である実施番号 1 および 3 では、電圧の低下が抑制された。

これに対して、起動時の内部抵抗が 0.3 を超える実験番号 9 および 10 では、電圧低下が大きかった。これは、起動時の内部抵抗が高い状態で発電を開始することにより、高分子電解質膜のプロトン伝導性が低く、反応抵抗が大きくなり、高分子電解質膜が劣化したためと考えられる。

次に、実施番号 1、2、4～8、11、および 12 の運転試験の結果を表 5 に示す。

【0046】

【表 5】

| 実験 番号 | 内部抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | | 劣化率 ($\mu\text{V}/\text{cycle}$) |
|----------|-------------------------------------|--------|---------------------------------------|
| | ステップ 3 | ステップ 5 | |
| 1 | 1.0 | 0.3 | 20 |
| 2 | 3.0 | 0.3 | 20 |
| 4 | 1.0 | 0.3 | 20 |
| 5 | 3.0 | 0.3 | 20 |
| 6 | 0.3 | 0.3 | 40 |
| 7 | 0.6 | 0.3 | 30 |
| 11 | 0.3 | 0.3 | 80 |
| 12 | 0.6 | 0.3 | 60 |

【0047】

実施番号 1 および 4、ならびに実験番号 2 および 5 は、ステップ 4 の停止時間が異なる

が、停止時間の長さにかかわらず、電圧低下が小さく、燃料電池スタックの劣化が抑制された。

これに対して、実験番号6および11、ならびに実験番号7および12では、停止時間が長く、実験番号11および12の方が電圧低下が大きくなった。これは、これらのステップ3の乾燥条件では、停止前の乾燥が不十分であり、電極内部で局部電池が形成され、停止時間が長いほど電極の劣化が進行したためと考えられる。

【0048】

なお、本実施例では、高分子電解質膜としてNafion112を用いたが、高分子電解質膜として用いられる他の材料においても同様の効果が得られた。また、本実施例では、試験温度を27℃の室温としたが、これ以外の温度でも、例えば参考文献1 (Handbook of Fuel Cell, vol. 3, p567, Fundamentals, Technology and Applications) 記載のNafion112の導電性のアレニウスプロットより本発明に係る有効な内部抵抗の範囲は算出することができる。

【産業上の利用可能性】

【0049】

以上のように、本発明の燃料電池システムは、安定した性能を長期間維持できるため、ポータブル電源、携帯機器用電源、電気自動車用電源、および家庭用コージェネレーションシステム等に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】 本発明の燃料電池システムの構成を示す図である。

【図2】 本発明の燃料電池システムの運転方法における単電池の内部抵抗の平均値の推移を示す図である。

【図3】 本発明の燃料電池システムの運転方法における電池温度の推移を示す図である。

【図4】 本発明の燃料電池システムの運転方法における発電電力量の推移を示す図である。

【図5】 本発明の燃料電池システムの運転方法における単電池の電圧の平均値の推移を示す図である。

【図6】 本発明の燃料電池システムにおける燃料電池スタックの一部を示す概略縦断面図である。

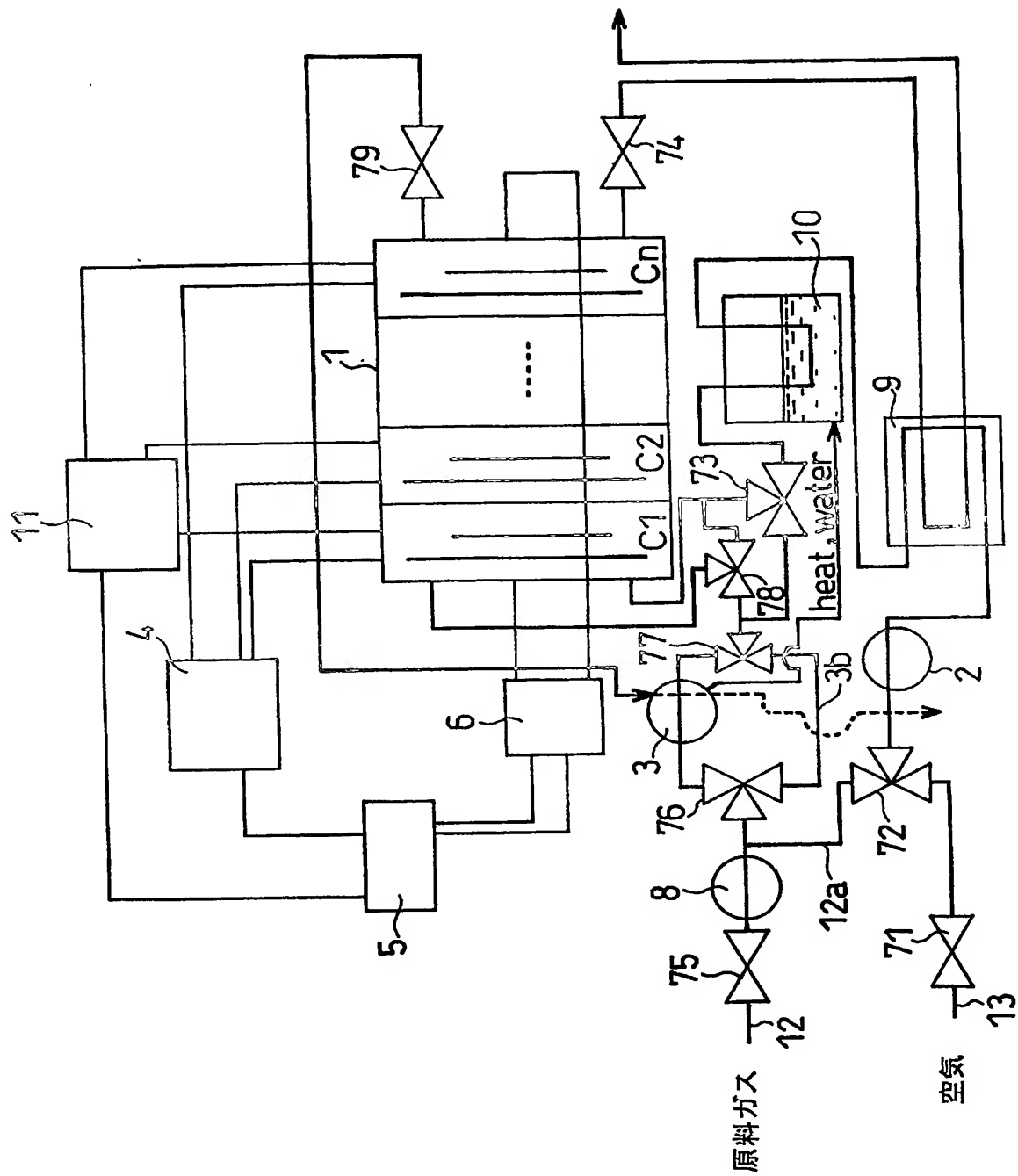
【符号の説明】

【0051】

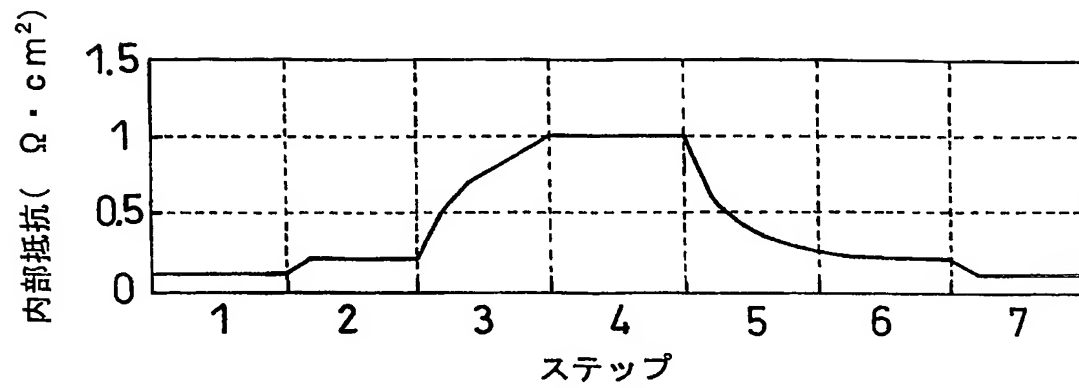
- 1 燃料電池スタック
- 2 酸化剤ガス制御装置
- 3 燃料生成器
- 3 b バイパス
- 4 電圧検知装置
- 5 制御部
- 6 電力回路部
- 7 1 ~ 7 9 電磁弁
- 8 ガス清浄部
- 9 全熱交換式加湿器
- 10 温水式加湿器
- 11 高周波抵抗計
- 12 燃料ガス供給配管
- 12 a 連結管
- 13 酸化剤ガス供給配管
- 21 水素イオン伝導性高分子電解質膜

- 2 2 a、2 2 b 触媒層
- 2 3 a、2 3 b ガス拡散層
- 2 4 a アノード
- 2 4 b カソード
- 2 5 ガasket
- 2 6 a アノード側セパレータ板
- 2 6 b カソード側セパレータ板
- 2 7 膜・電極接合体
- 2 8 a、2 8 b ガス流路
- 2 9 冷却水流路
- 3 0 シール部

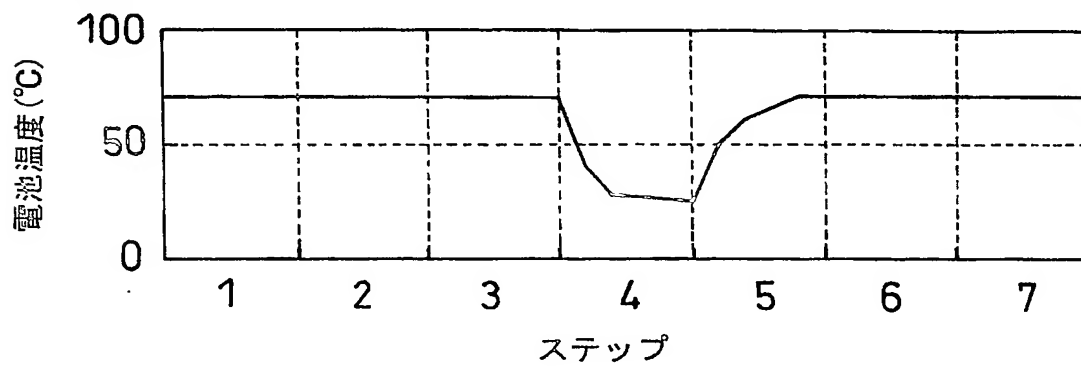
【書類名】 図面
【図 1】



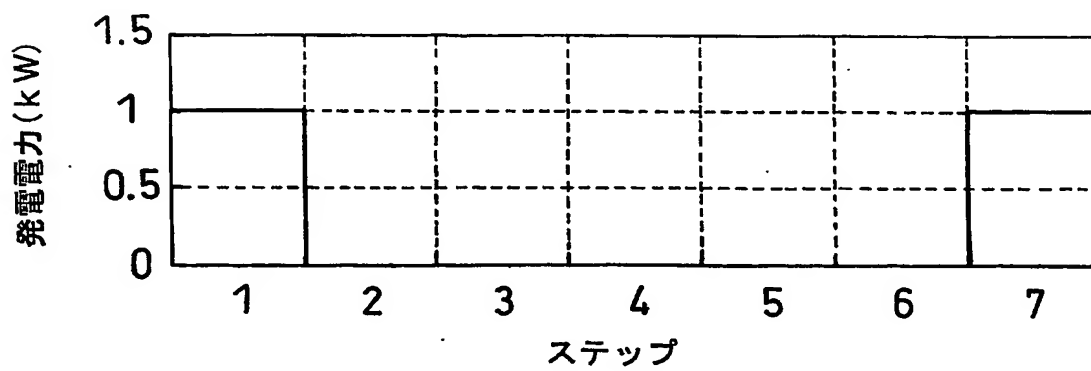
【図 2】



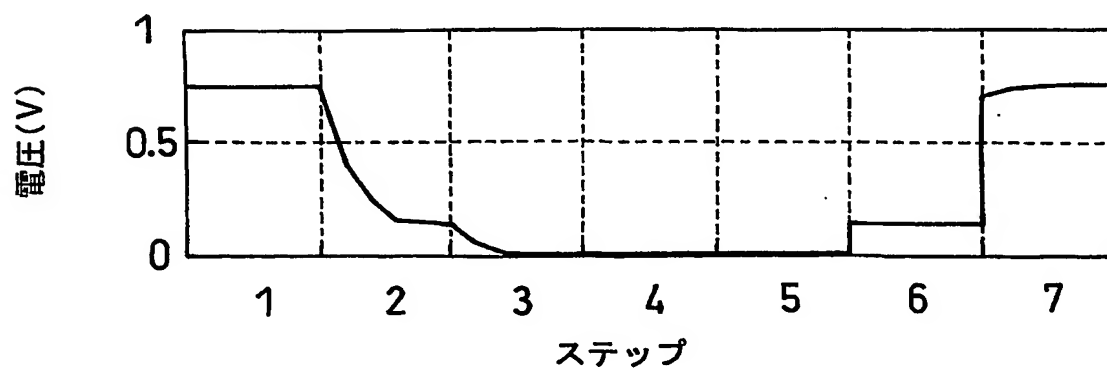
【図 3】



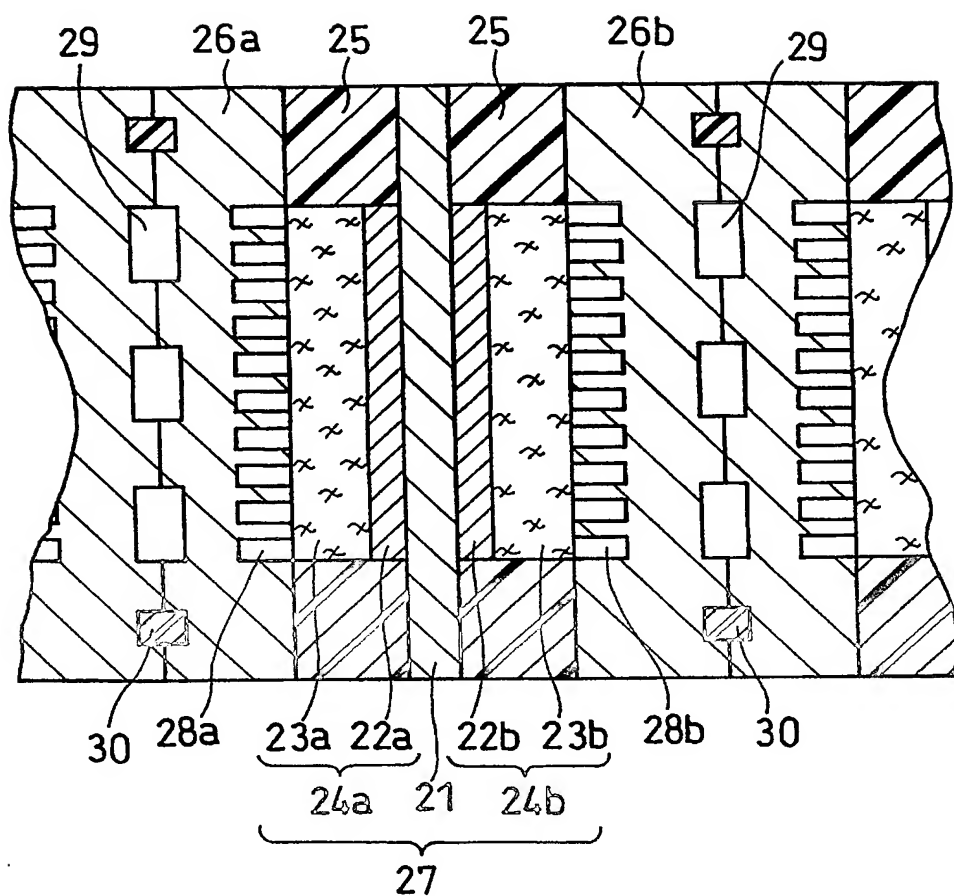
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 運転の起動・停止の繰り返しに伴う燃料電池スタックの劣化を抑制する燃料電池システムを提供する。

【解決手段】 単電池を複数個積層した燃料電池スタックと、原料ガスから燃料ガスを生成する燃料生成器と、原料ガスを清浄化するガス清浄部と、酸化剤ガスを加湿する加湿部と、燃料電池スタックから電力を取り出す電力回路部と、単電池の電圧および抵抗を測定する測定部と、燃料電池スタック、燃料生成器、ガス清浄部、加湿部、電力回路部および測定部を制御する制御部とを具備する燃料電池システムにおいて、運転停止時における単電池の内部抵抗を $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-415579 |
| 受付番号 | 50302054620 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0094 |
| 作成日 | 平成15年12月15日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月12日

特願 2 0 0 3 - 4 1 5 5 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名 松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.